

# Влияние условий синтеза на фазовый переход металл-полупроводник в тонких пленках диоксида ванадия

© Р.А. Алиев\*, В.А. Климов

\* Институт Физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН,  
Махачкала, Россия  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: V.Klimov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 1 июля 2003 г.)

Исследовано влияние условий синтеза и материала подложки на фазовый переход металл-полупроводник в тонких пленках диоксида ванадия, полученных методом лазерного напыления. Показано, что уширение петли гистерезиса связано с уменьшением размера кристаллических зерен, составляющих пленку. Высказан ряд предположений, объясняющих возникновение асимметричных петель гистерезиса.

Работа поддержана научной программой ОФН РАН.

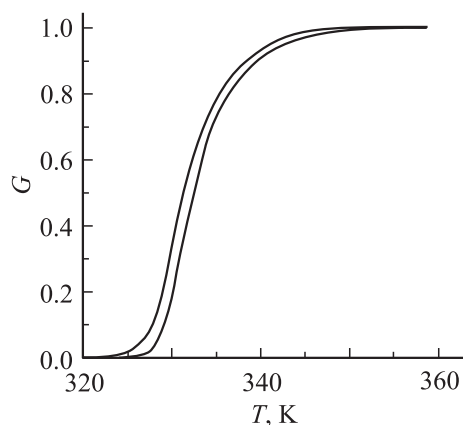
Фазовый переход в диоксиде ванадия ( $\text{VO}_2$ ) наблюдается при 340 К и сопровождается резким изменением оптических свойств и электропроводности. Изменение последней достигает пяти порядков величины. При охлаждении ниже 340 К тетрагональный  $\text{VO}_2$  испытывает предположительно мартенситный переход в менее симметричную моноклинную фазу, обладающую полупроводниковыми свойствами (ширина запрещенной зоны  $\sim 0.7$  eV) [1]. Фазовый переход сопровождается возникновением заметных упругих напряжений, которые из-за малой пластичности перехода приводят к разрушению монокристаллов. По этой причине значительная доля исследований и большинство практических применений диоксида ванадия связано именно с тонкими пленками, которые не разрушаются при неограниченном циклировании вблизи температуры фазового равновесия.

Характерной чертой фазового перехода в диоксиде ванадия является наличие гистерезиса. При этом и величина скачка физических параметров, и ширина петли гистерезиса, и ее форма существенным образом зависят от размера кристаллических зерен, слагающих пленку, и от степени отклонения их состава от стехиометрического. Существует подход [2,3], основанный на предположении о реализации в пленках двух типов распределений кристаллических зерен: по размерам и по степени нестехиометричности. Первый ответствен за распределение зерен по ширинам так называемых элементарных (соответствующих отдельному зерну) петель гистерезиса, а второй — за распределение этих зерен по температурам равновесия фаз. Задав или определив эти распределения, можно построить главную (относящуюся ко всей пленке) петлю гистерезиса простым сложением элементарных петель, форма которых полагается прямоугольной. Этот подход и положен в основу анализа полученных в настоящей работе результатов.

## 1. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Пленки диоксида ванадия получены методом лазерного напыления. Мишенью служил металлический ванадий (99.9%), а синтез проводился в условиях контроля за температурой подложки и давлением кислорода в рабочей камере. Оптимизация условий приводит к синтезу пленок, демонстрирующих при фазовом переходе скачок проводимости, превышающий четыре порядка, при этом ширина главной петли гистерезиса составляет 4–6 К, а температурный ход проводимости выше 340 К практически совпадает с ходом, характерным для монокристаллов [4,5].

Можно синтезировать пленки с более узкой петлей гистерезиса. На рис. 1 представлена зависимость отно-

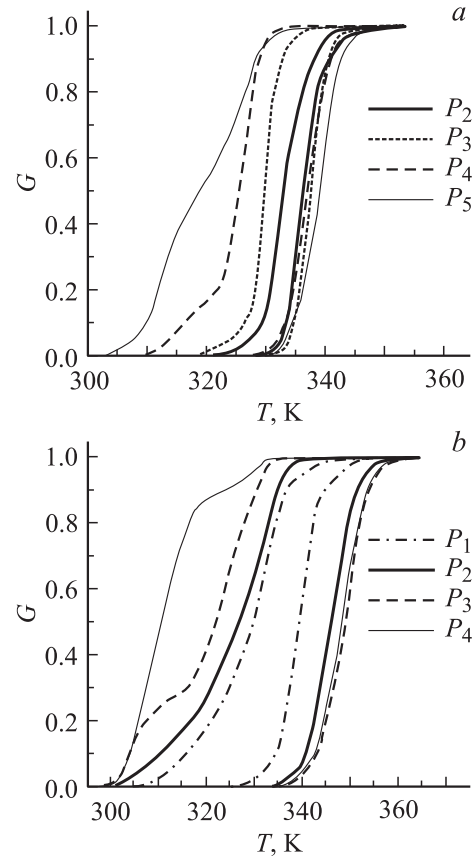


**Рис. 1.** Температурная зависимость относительной доли металлической фазы в пленке диоксида ванадия, синтезированной на сапфировой подложке. Толщина пленки  $\sim 500$  Å. Здесь, а также на рис. 2 и 4, зависимости построены путем обработки петель гистерезиса коэффициента отражения пленки на длине волны  $1.54 \mu\text{m}$ .

сительной доли металлической фазы в такой пленке  $\text{VO}_2$  при нагревании и охлаждении. Видно, что ширина петли составляет примерно 1 К и сопоставима с аналогичной величиной для монокристаллов диоксида ванадия, в которых она обычно не превышает 2 К. Однако, для целого ряда практических применений, например, для реверсивной записи оптической информации, напротив, требуются пленки с широкой петлей, по форме приближающейся к прямоугольной.

Согласно [2,3], для получения широкой главной петли гистерезиса необходимо увеличивать ширину элементарных петель, а так как последняя обратно пропорциональна поперечному размеру зерна, то требуется синтезировать как можно более мелкозернистые пленки. Размеры зерен, образующихся при синтезе пленки, определяются условиями зародышеобразования и роста диоксида ванадия на поверхности подложки. Коэффициент поверхностной диффузии ванадия, контролирующий эти процессы, растет с понижением величины парциального давления кислорода и с повышением температуры подложки [6]. В общем случае он зависит и от материала подложки. Хорошо известно, что на различных подложках получают пленки, имеющие разную ширину петли гистерезиса. Наиболее узкие ( $\sim 1$  К) могут быть получены на подложках из монокристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1). При синтезе на других использованных нами подложках минимальная ширина петли увеличивается в ряду  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Si, плавленный  $\text{SiO}_2$ . Такой результат можно связать с уменьшением в этом ряду коэффициента поверхностной диффузии ванадия. Однако, нельзя исключить и влияние величины поверхностного натяжения границы раздела подложка–пленка, которая может играть важную роль в величине температурного отступления  $\Delta T$  от температуры равновесия фаз, необходимого для начала фазового превращения (в первом приближении ширина элементарной петли равна  $2\Delta T$ ). Подтверждением роли поверхностного натяжения могут служить результаты работ [7,8] изучения петель гистерезиса оптического пропускания композитов, полученных ионной имплантацией  $\text{VO}_2$  в матрицы из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . В [7,8] было показано, что ширина петли гистерезиса увеличивается с уменьшением размера частиц  $\text{VO}_2$ , но в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  петля уже, чем в  $\text{SiO}_2$  при том же размере частиц.

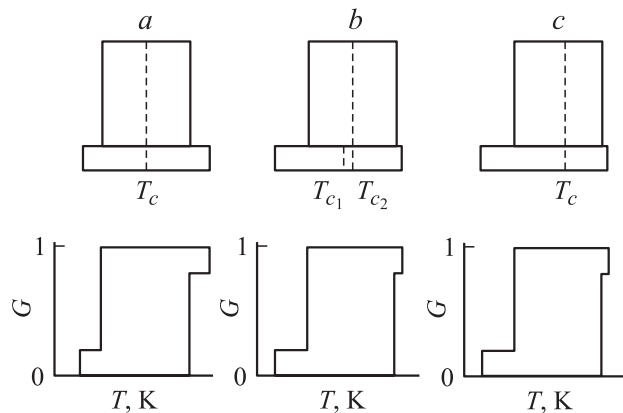
Рис. 2 отражает влияние давления кислорода в рабочей камере на форму и ширину петель гистерезиса пленок диоксида ванадия, синтезированных методом лазерного напыления на подложках из Si (001) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001). Увеличение давления кислорода при сохранении других условий синтеза приводит к уширению петли, что в согласии с [6] связывается нами с уменьшением средних размеров зерен, слагающих пленку. Ширина и форма петель гистерезиса, полученных для пленок, синтезированных на кремнии при повышенном давлении кислорода, уже вполне подходят для осуществления на этих пленках реверсивной записи оптической информации.



**Рис. 2.** Влияние давления в рабочей камере на форму петель гистерезиса пленок диоксида ванадия, синтезированных методом лазерного напыления на подложках из Si (a) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b). Толщина пленок  $\sim 800$  Å. Давление кислорода менялось от 10 до 100 мТорг, причем  $P_5 > P_4 > P_3 > P_2 > P_1$ . Температура подложки  $\sim 850$  К.

Следует отметить, что, меняя только давление кислорода в рабочей камере, мы отклоняемся от оптимальных условий синтеза диоксида ванадия. Поэтому уширение петли, которое наблюдается на рис. 2, сопровождается уменьшением скачка электропроводности и коэффициента отражения. При давлении  $P_5$  фазовый переход исчезает в пленках, выращенных на кремнии, а при еще больших давлениях — и в пленках, выращенных на сапфире. Фактически это означает, что пленки диоксида ванадия, синтезированные нами при повышенных давлениях кислорода, уже не являются однофазными. Из рисунка видно, что ширина петли гистерезиса больше у пленок, полученных на кремниевых подложках. Максимальная ширина петель также у этих пленок заметно больше, чем у синтезированных на сапфире. Учитывая указанное выше, можно ожидать, что еще более широкие петли могут быть получены для пленок, осажденных на плавленном кварце.

Из рис. 2, иллюстрирующего трансформацию петли гистерезиса при увеличении давления кислорода, видно, что по мере уширения петли на ветви, отражающей



**Рис. 3.** Схема построения главной петли гистерезиса для гипотетического случая пленки диоксида ванадия, состоящей из одинакового числа зерен, отличающихся по поперечному размеру в 2 раза. Согласно [3], ширина элементарных петель будет различаться в  $\sqrt{2}$  раз. Объемная доля материала пленки в виде „крупных“ зерен будет в 4 раза больше доли „мелких“ зерен. Таким образом, прямоугольная петля, являющаяся суммой узких элементарных петель, в 4 раза выше и в  $\sqrt{2}$  раза уже прямоугольной петли, представляющей собой сумму остальных элементарных петель, связанных с „мелкими“ зернами. Результат сложения всех петель, представленный в нижнем ряду рисунка, зависит от температурного положения петель и их симметрии: *a* — элементарные петли симметричны и температура равновесия фаз  $T_c$  одинакова для всех зерен; *b* — петли симметричны, а  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  — температуры фазового равновесия в „мелких“ и „крупных“ зернах соответственно; *c* — температуры фазового равновесия во всех зернах одинаковы, но элементарные петли асимметричны.

переход диоксида ванадия из металлической фазы в полупроводниковую, появляется ступенька. Подобные ступеньки наблюдались и ранее для пленок, полученных различными способами [9,10]. Если оставаться в рамках подхода [2,3], то самое простое объяснение появления ступеньки состоит в предположении о наличии двух максимумов в распределении зерен, составляющих пленку, по размерам, а следовательно, и по ширинам элементарных петель, слагающих главную петлю. Если предположить, что температуры фазового равновесия во всех зернах одинаковы, и элементарные петли симметричны относительно этой температуры, то сложение последних приведет к возникновению ступенек на обеих ветвях главной петли гистерезиса. Это иллюстрирует рис. 3, *a*, на котором представлена схема построения главной петли для простейшего гипотетического случая пленки, состоящей из равного числа зерен, отличающихся по поперечному размеру в 2 раза. Появление ступеньки лишь на одной ветви главной петли можно объяснить либо зависимостью температуры равновесия фаз от размера зерна (рис. 3, *b*), либо асимметрией элементарных петель, также скоррелированной с размером зерна (рис. 3, *c*). Разумеется, в реальных пленках зерна распределены в некоторых интервалах и по размерам, и

по температурам фазового равновесия, что и приводит к сглаживанию ступенек или просто появлению вместо них перегибов на ветвях петли гистерезиса.

Возникновение распределения зерен по размерам с двумя максимумами можно связать с двумя типами зародышеобразования диоксида ванадия на поверхности подложки: гетерогенного и гомогенного. В первом случае зародыши (микроостровки пленки) возникают преимущественно на дефектах подложки. В роли последних могут выступать царапины, шероховатости, а в случае монокристаллических подложек — малоугловые границы или места выхода дислокаций. Поскольку зародышеобразование на дефектах энергетически более выгодно, зерна образуются на них раньше и вырастают до более крупных размеров, чем зародившиеся гомогенно, т.е. в бездефектных местах подложки. С увеличением давления кислорода из-за уменьшения коэффициента поверхностной диффузии доля „мелких“ частиц в пленке растёт, и это проявляется в постепенном перемещении ступеньки на рис. 2 по оси ординат вверх.

Остановимся на физических причинах, которые могут вызвать смещение более широких элементарных петель в сторону низких температур. Температурное положение элементарной петли (т.е. температура фазового равновесия в данном зерне) в значительной степени определяется стехиометричностью зерна, а в случае образования когерентной границы между подложкой и пленкой важную роль играет и взаимная ориентация сопрягающихся структур [11,12]. К результату, схематично изображенному на рис. 3, *b*, приводит либо зависимость размера зерна от условий сопряжения решеток, либо зависимость нестехиометричности зерна от его размера. Равновесное давление пара над растущей частицей, согласно закону Лапласа, обратно пропорционально ее размеру. Это может приводить к тому, что в меньшем зерне будет больший дефицит кислорода и, как следствие, меньшая температура фазового равновесия. Однако маловероятно, что такое объяснение применимо в нашем случае сравнительно толстых (неостровковых) пленок.

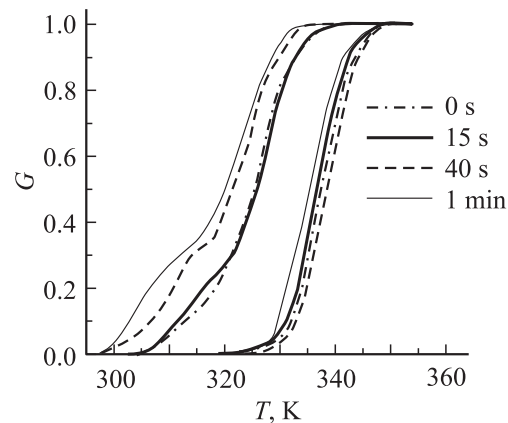
Необходимая для объяснения полученных результатов разница в составе „мелких“ и „крупных“ зерен может возникнуть и по чисто кинетическим причинам. Дело в том, что диффузия кислорода в пленку и обратно наиболее эффективно протекает по межзеренным границам. Данное обстоятельство приводит к тому, что состав „мелких“ зерен будет быстрее откликаться на изменение давления в рабочей камере. Если же при охлаждении пленки от температуры синтеза давление кислорода будет меньше равновесного, то дефицит кислорода при сравнительно быстром охлаждении может стать значительнее в „мелких“ зернах, что также будет соответствовать рис. 3, *b*.

На рис. 3, *c* представлена ситуация, при которой элементарные петли асимметричны, причем в каждом зерне отклонение температуры фазового перехода от температуры фазового равновесия при охлаждении больше, чем

при нагревании. На наш взгляд, наиболее вероятная причина возможной асимметрии связана с напряжениями на границе подложка–пленка. Эти напряжения появляются и растут при охлаждении от температуры синтеза из-за разницы коэффициентов термического расширения подложки и пленки. При достижении температуры фазового перехода напряжения резко меняются, и дополнительная энергия, затрачиваемая на создание упругих напряжений в подложке и пленке, может внести существенный вклад в  $\Delta T$ . При нагревании эта запасенная энергия будет способствовать облегчению обратного перехода, и  $\Delta T$  в этом случае уменьшится. Размерный эффект заключается в том, что вероятность частичной релаксации напряжений за счет возникновения дислокаций несоответствия или микротрещин увеличивается с ростом величины напряжений, которая прямо пропорциональна объему зерна.

Если температура фазового равновесия одинакова для всех зерен, то чем шире элементарная петля гистерезиса, т.е. чем меньше размер данного кристаллического зерна, тем при более низкой температуре будет происходить в нем мартенситное превращение в полупроводниковую фазу. На фазовый переход в мелких зернах будут через межзеренные границы оказывать упругое воздействие более крупные зерна, в которых этот переход уже осуществился. Следует напомнить, что подобное упругое взаимодействие между отдельными областями монокристалла и приводит к его разрушению при фазовом переходе. Естественно предположить, что упругие напряжения в пленках также могут внести вклад в асимметрию как элементарных, так и главной петли. В свою очередь структура межзеренных границ зависит от эпитаксиальности или текстурированности пленки и определяется в значительной мере условиями синтеза, типом подложки и толщиной пленки. Ясно, что в этом случае ширина элементарной петли и ее асимметрия будут определяться не только размером зерна, но также и видом функции распределения зерен по размерам, и тем, в какой части этого распределения находится данное зерно.

Отметим, что просто по виду петель гистерезиса, представленных на рис. 2, нельзя сделать однозначный выбор в пользу того или иного механизма образования ступеньки. Однако видно, что при повышении давления кислорода выше оптимального расширение петли определяется в основном смещением ветви, на которой расположена ступенька, в сторону низких температур. Это смещение заметно больше смещения в сторону высоких температур ветви, связанной с обратным превращением в диоксиде ванадия. Трансформация петли наблюдается на фоне образования в пленке высших окислов ванадия (скорее всего,  $V_2O_5$ ). Об этом свидетельствует как уменьшение скачка проводимости при фазовом переходе, так и значительное, на несколько порядков, уменьшение самой проводимости. В связи с этим трудно ожидать, что при таких условиях синтеза, практически исключающих дефицит кислорода в пленке,



**Рис. 4.** Влияние времени отжига при  $730\text{ K}$  на форму петель гистерезиса. Толщина пленки диоксида ванадия, нанесенной на кремниевую подложку,  $\sim 800\text{ \AA}$ .

температура фазового равновесия в „мелких“ зернах понизится. Поэтому мы склоняемся к выводу о том, что в рассматриваемом случае асимметрия главной петли возникает, скорее всего, по схеме рис. 3, с, т.е. она обязана своим происхождением асимметрии элементарных петель гистерезиса.

Можно уменьшить размер зерен диоксида ванадия, слагающих пленку, и непосредственным воздействием на готовую пленку. Одна из возможностей состоит в доокислении пленки путем быстрого нагрева ее до высокой температуры при атмосферном давлении, кратковременной выдержки при этой температуре и последующего резкого охлаждения. На рис. 4 представлена последовательность изменения петли гистерезиса в результате увеличения времени отжига при  $730\text{ K}$ . Конечным результатом такой термообработки является полное превращение материала пленки в предельный окисел ванадия —  $V_2O_5$ . По мере окисления пленки области, занимаемые в зернах диоксидом ванадия, сокращаются, и мы наблюдаем уширение главной петли гистерезиса, вызванное в значительной степени размерным эффектом. Нельзя, конечно, исключить и влияние дефектов, возникающих при закалке образцов от температуры отжига. Здесь уместно заметить, что, если пользоваться моделью, разработанной в [13], на микроскопическом уровне размытие фазового перехода, т.е. форма петли гистерезиса, определяется упругим взаимодействием дислокаций превращения именно с такими дефектами.

Доокисление, как видно из рис. 4, также выявляет присутствие в исходной пленке распределения зерен по размерам с двумя максимумами. По мере уменьшения размера областей, занятых в зернах диоксидом ванадия, на петле появляется ступенька, обсуждавшаяся выше. Нужно отметить, что высота ступеньки, т.е. положение ступеньки по оси ординат, в первом приближении не зависит от времени отжига. Это означает, что отношение объемных долей „крупных“ и „мелких“ зерен остается в процессе отжига неизменным. Если считать, что фронт

окисления направлен по нормали к поверхности пленки, то последнее возможно лишь при достаточно высокой гладкости пленки. Кроме того, следует отметить, что, упоминая о размерном эффекте, мы здесь вынуждены подразумевать не поперечный размер зерен, который в такой ситуации не изменяется, а непосредственно толщину слоя, занятого диоксидом ванадия. Аналогичное влияние толщины пленки диоксида ванадия на ширину петли гистерезиса было отмечено в [14]. В общем случае, на наш взгляд, необходимо учитывать не только поперечный размер зерна, но и толщину пленки. Так, если представить кристаллическое зерно в виде прямоугольного параллелепипеда, то размером такого зерна естественней считать размер диагонали параллелепипеда, а не размер одного из его ребер, как это следовало бы сделать согласно [3].

## Заключение

Таким образом, в работе продемонстрировано влияние размера кристаллических зерен на ширину и форму петли гистерезиса фазового перехода металл-полупроводник в пленках диоксида ванадия. Показано, что в зависимости от условий синтеза и материала подложки могут быть получены пленки с шириной петли гистерезиса от 1 до 40 К. На основе предположения о двух типах зародышеобразования объяснено появление ступеньки на ветви петли гистерезиса, отражающей фазовый переход из металлического в полупроводниковое состояние.

## Список литературы

- [1] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [2] Т.Г. Ланская, И.А. Меркулов, Ф.А. Чудновский. ФТТ **20**, 1201 (1978).
- [3] И.А. Хахаев, Ф.А. Чудновский, Е.Б. Шадрин. ФТТ **36**, 6, 1643 (1994).
- [4] В.Н. Андреев, М.А. Гурвич, В.А. Климов, И.А. Хахаев, Ф.А. Чудновский. Письма в ЖТФ **19**, 9, 63 (1993).
- [5] В.Н. Андреев, В.А. Климов, Ф.А. Чудновский. Письма в ЖЭТФ **60**, 9, 637 (1994).
- [6] M. Nagashima, H. Wada. J. Cryst. Growth **179**, 539 (1997).
- [7] R. Lopez, L.A. Boahter, T.E. Haynes. J. Appl. Phys. **92**, 7, 4031 (2002).
- [8] R. Lopez, L.A. Boahter, T.E. Haynes. Phys. Rev. B **65**, 224 113 (2002).
- [9] F. Guinneton, L. Sauques, J.C. Valmalette. J. Phys. Chem. Solid. **62**, 1229 (2001).
- [10] J. Livage. Coord. Chem. Rev. **190–192**, 391 (1999).
- [11] Y. Muraoka, Z. Hiroi. Appl. Phys. Lett. **80**, 4, 583 (2001).
- [12] Y. Muraoka, Y. Ueda, Z. Hiroi. J. Phys. Chem. Solid. **63**, 965 (2002).
- [13] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 2, 187 (2001).
- [14] Ю.А. Александров, Ю.Ю. Барышников, И.Л. Макин, М.Ю. Терман. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **23**, 9, 1572 (1987).